

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-306545

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

H01J 49/42

B01D 59/46

G01N 27/62

(21)Application number : 11-111816

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 20.04.1999

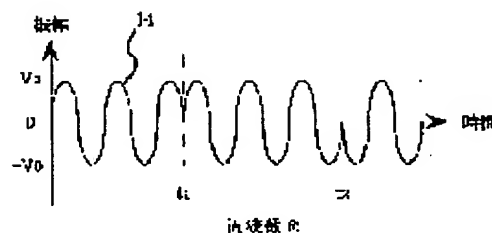
(72)Inventor : TAKADA YASUAKI  
NABESHIMA TAKAYUKI  
SAKAIRI MINORU

## (54) MASS SPECTROMETER AND MASS SPECTROMETRY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the generation efficiency of fragment ions by varying at least one parameters of a resonance signal applied between end cap electrodes with specified timing.

SOLUTION: The kinetic energy of precursor ions is enhanced by a resonance phenomenon by using a signal 14 having an amplitude  $V_0$  and a frequency  $f_0$ . Next, the phase of the signal 14 is reversed at a time  $t_1$ . Before the kinetic energy of the precursor ions is enhanced by the resonance and the ions are exhausted from a mass spectrometer, the phase of the signal 14 is reversed again at a time  $t_2$ . By reversing the phase of the resonance signal 14 applied between the cap electrodes at predetermined timing like this, the upper limit of the kinetic energy of the precursor ions can be set. This can prevent a phenomenon in which the kinetic energy of the precursor ions is lost from the inside of an ion trap mass spectrometer because it is excessively enhanced by the resonance, so that mass spectrometry can be executed with high sensitivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## 質量分析計および分析方法

特開2000-306545

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-306545

(P2000-306545A)

(43) 公開日 平成12年11月2日(2000.11.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード*(参考)
H01J 49/42		H01J 49/42	5C038
B01D 59/46		B01D 59/46	
G01N 27/62		G01N 27/62	L

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全8頁)

(21) 出願番号	特願平11-111816	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成11年4月20日(1999.4.20)	(72) 発明者	高田 安章 東京都国分寺市東恋ヶ塚一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(72) 発明者	鍋島 貴之 東京都国分寺市東恋ヶ塚一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(74) 代理人	100075096 弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

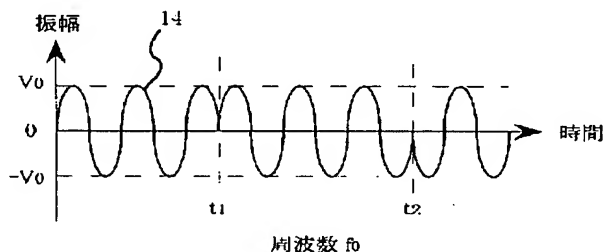
(54) 【発明の名称】 質量分析計および分析方法

## (57) 【要約】

【課題】 イオントラップ型質量分析器を有する質量分析計によりタンデム質量分析法を行う場合において、プリカーサーイオンからのフラグメントイオン生成効率を高める。

【解決手段】 エンドキャップ電極に印加される共鳴信号のパラメータ（振幅、周波数、位相）の少なくとも一つを、定められたタイミングにおいて変化させることで、不必要な加速によりプリカーサーイオンが解裂する以前に質量分析器の内部から失われる現象を防ぐ。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】試料をイオン化するイオン化手段と、上記イオン化手段で生成されたイオンの質量を分析する四重極イオントラップ質量分析器と、前記四重極質量分析器を構成するエンドキャップ電極に信号を印加するための信号印加手段と、前記信号印加手段が発生する前記信号の波形を定める波形発生手段とからなる質量分析計であって、前記波形発生手段により前記信号のパラメータ

(振幅、周波数、位相)の少なくとも一つを定められたタイミングで変化させることを特徴とする質量分析計。

【請求項2】試料をイオン化する工程と、リング状電極と2つのエンドキャップ電極とで構成される四重極イオントラップ質量分析器にイオンを捕捉する工程と、捕捉された上記イオンの中から着目するイオンを選択する工程と、前記2枚のエンドキャップ電極の間に共鳴信号を印加し前記着目するイオンを解裂させる工程と、前記信号のパラメータ(振幅、周波数、位相)の少なくとも一つを定められたタイミングで変化させる工程と、前記着目するイオンが解裂して得られたフラグメントイオンを分析する工程からなることを特徴とする分析法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はイオントラップ型の質量分析器を有する質量分析計に関する。

## 【0002】

【従来の技術】四重極イオントラップ型(以下では、単にイオントラップ型と記載する)の質量分析器は、広く利用されている四重極型や磁場型などの質量分析器に比較し高感度で試料イオンの質量スペクトルを取得できるなどの幾つかの利点を有しているため、環境関連分野や生体関連分野の分析においてよく用いられるようになって来た。

【0003】図8に、イオントラップ型の質量分析器を有する質量分析計の基本的な構成を示す。質量分析器は2つのエンドキャップ電極1a、1bとリング電極2で構成される。リング電極2には高周波電源3からの高周波が印加され、質量分析器の内部(エンドキャップ電極1a、1bとリング電極2で囲まれた部分)にイオン閉じ込め用の電界が形成される。試料ガスは、ガス供給管4を用いて、ガス供給器5により質量分析器の内部に導入される。

【0004】試料のイオン化は、電子銃6からの電子線を試料に衝突させることによってなされる。質量分析器の内部で生成されたイオンは、イオン閉じ込め電界に捕捉され、質量分析器の内部に閉じ込められる。一定時間電子線を導入し、十分な量の試料イオンが質量分析器の内部に閉じ込められた段階で、イオンの $m/z$ (質量を電荷で割った値)を分析する段階になる。一般には、リング電極に印加する高周波の振幅を徐々に大きくすることで、 $m/z$ が小さいイオンから順に質量分析器の外部

に排出する。質量分析器の外部に排出されたイオンは、検出器7により検出され、信号は信号ライン60aによりデータ処理装置8に送られ、処理される。ここで、上記の電子銃、イオントラップ型質量分析器および検出器は、大気圧下で動作させるのは困難であるため、排気系10で排気された真空領域11に配置される。

【0005】分析の途中で電子衝撃により新たなイオンが生成されると、分析結果として得られる質量スペクトルの解釈が難しくなるので、電子線の入射のタイミングはゲート電極9により制御する。イオン蓄積のタイミングにおいて、電源(図示せず)を用いてゲート電極9に印加する電圧を調整し、電子線がゲート電極を通過して質量分析器の内部に到達できるように設定する。閉じ込められたイオンを分析するタイミングでは、ゲート電圧9に印加する電圧を調整し、電子線が質量分析器に到達することを妨げる。

【0006】上記の一連の過程において、エンドキャップ電極1a、1bは、通常、電気的に接地されている。

【0007】また、データ処理装置8には、いわゆるパーソナルコンピュータやワークステーションを用いる場合が多い。これにより、データ処理装置8は、データ収集や装置の制御に関するソフトウェアと組合せて、ユーザーインタフェースとしても利用される。すなわち、測定者がデータ処理装置8に入力した分析に関するパラメータや、データ処理装置8に付随して設置されるハードディスクなどの記録装置に入力されている装置制御プログラムなどからの信号が、信号ライン60bにより電源などに送られ、装置の制御に用いられる。

【0008】イオン生成法には、質量分析器の内部でイオンを生成する方法と、外部でイオンを生成した後に質量分析器の内部に導入する方法とに大別できる。前者の代表的な例として、図8に示した電子衝撃イオン化法が挙げられる。試料ガスを質量分析器に導入し、質量分析器の外部に配置された電子銃から電子ビームを質量分析器に入射させ、電子と試料との衝突によりイオンを生成する。また、後者は主に溶液に含まれる試料を分析する場合に用いられ、大気圧下でイオンを生成する大気圧イオン化法がその代表例である。生成されたイオンは、質量分析器が配置される真空容器に細孔を介して導かれ、さらに質量分析器の内部に導入される。

【0009】イオントラップ型の質量分析器は、タンデム質量分析法を簡便に行うことができる利点を持つ。タンデム質量分析法では、まずイオン源で生成された種々のイオンの中で、特に興味の対象となるイオン(これをプリカーサーイオンと呼ぶ)を選別する。その後、プリカーサーイオンを解裂させ、解裂で得られたイオン(これをフラグメントイオンと呼ぶ)を質量分析する方法である。タンデム質量分析法は有機高分子試料の構造解析に有効であるほか、分析上問題となるクラスターイオンなどを除去する目的で用いられる。

【0010】上記タンデム質量分析法は、代表的には以下の4つのステップを用いて実施される。

【0011】第1のステップでは、質量分析器の内部にイオンを蓄積する。リング電極2に高周波電源3により高周波を印加し、質量分析器の内部にイオン閉じ込め特性を有する振動電界を形成する。イオン源で生成したイオンを、この電界により捕捉する。

【0012】第2のステップでは、蓄積したイオンの中で測定対象とするイオンを選択する。このステップはアイソレーションと呼ばれる。質量分析器のイオン閉じ込め条件を変化させ、興味の対象となるプリカーサーイオンを残して、他のイオン種を排出する。

【0013】第3のステップでは、プリカーサーイオンを解裂させ、フラグメントイオンを生成する。イオンは、その $m/z$ により共鳴し易い周波数を有する。この周波数と等しいか、あるいはごく近い周波数の共鳴信号を、共鳴信号電源12によりエンドキャップ電極(1a、1b)間に印加すると、イオンの運動エネルギーは共鳴現象により高くなる。質量分析器の内部にはあらかじめヘリウムなどのガスが導入されているので、プリカーサーイオンはガスと衝突することで解裂し、フラグメントイオンが生成される。この現象は衝突誘起解離(以下では、CIDと記載する)と呼ばれる。

【0014】図9は、エンドキャップ電極に印加される信号14の波形を表している。図のように、典型的には一定振幅( $V_0$ )、一定周波数( $f_0$ )の正弦波が用いられる。印加する周波数は、対象とするイオンの $m/z$ によって異なる。

【0015】第4のステップでは、フラグメントイオンの $m/z$ を決定する。リング電極2に印加する高周波の振幅を変化させ、質量分析器のイオン閉じ込め条件を調整することで、フラグメントイオンを質量分析する。

【0016】従って、タンデム質量分析法では、上記の(1)イオン閉じ込め、(2)アイソレーション、(3)CID、(4)質量分析のステップを繰り返し行うことで分析を行う。

【0017】上記のイオントラップ型質量分析器は、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、キャピラリー電気泳動などの分離手段と組み合わせて用いられる場合がある。また、プラズマイオン化質量分析計に組み込まれ、高感度元素分析装置としても利用されている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術において、タンデム質量分析法では、イオンと中性ガスとの多数回衝突によりイオンの運動エネルギーの一部が内部エネルギーに変換されて解裂する現象を用いている。従って、結合エネルギーの高いプリカーサーイオンを解裂させるためには、イオンの運動エネルギーを高くすることが必要であるため、振幅の大きな共鳴信号をエンドキャップ電極に印加する。イオンの運動エネルギーは共鳴現象により時

間と共に高くなるので、質量分析器内でのイオンの軌道は必然的に大きくなり、イオンは中性分子と衝突する機会が少なくと解裂する以前に失われてしまう(エンドキャップ電極に衝突して電荷が失われるか、またはエンドキャップ電極に設けられた穴から質量分析器の外部へと排出される)。従って、結合エネルギーの高い試料をタンデム質量分析法で分析すると、解裂して得られるフラグメントイオンの量が少なくなるため、高感度の検出が困難だった。

【0019】本発明の目的は、イオントラップ型の質量分析器を用いて結合エネルギーの高い試料イオンをタンデム質量分析法にて分析する際に、フラグメントイオンの生成効率を高めることである。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記の従来技術の問題点を簡潔に記述すると、以下の様になる。結合エネルギーが高いプリカーサーイオンを解裂させるためには、ある程度高い運動エネルギーでイオンと中性ガスとを衝突させなければならないが、運動エネルギーを高めるために振幅の大きな共鳴信号(例えば0.1ボルト)を長時間(たとえば10ミリ秒)印加し続けると、イオン軌道が大きくなり過ぎてイオンを質量分析器の内部に保持することが困難となる。従って、上記課題を解決するには、プリカーサーイオンの運動エネルギーが高くなりすぎないように工夫すればよい。

【0021】本発明では、試料をイオン化する工程と、生成されたイオンを四重極イオントラップ質量分析器の内部に捕捉する工程と、捕捉された上記イオンの中から分析対象イオンを選択する工程と、エンドキャップ電極間に共鳴信号を印加し上記分析対象イオンを解裂させる工程と、上記共鳴信号のパラメータ(振幅、周波数、位相)の少なくとも一つを定められたタイミングで変化させる工程と、上記分析対象イオンが解裂して得られたフラグメントイオンの質量を分析する工程とからなる質量分析法により、上記課題を解決した。

【0022】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の実施の形態を示し、CIDのステップにおいてプリカーサーイオンを解裂させるためにエンドキャップ電極に印加する共鳴信号14の波形を表す。まず公知例と同様、振幅 $V_0$ 、周波数 $f_0$ の信号14を用い、プリカーサーイオンの運動エネルギーを共鳴現象により高める。次に、時間 $t_1$ において、信号14の位相を反転させる。位相を反転させた直後においては、信号14はプリカーサーイオンを減速させる効果を有する。従って、プリカーサーイオンの運動エネルギーは徐々に失われほぼゼロになるが、さらに時間が経過すると再び共鳴により加速される。プリカーサーイオンの運動エネルギーが共鳴により高くなって質量分析器から排出されるより前に、時刻 $t_2$ において信号の位相を再び反転させる。

【0023】この様に、あらかじめ定められたタイミングにエンドキャップ電極間に印加される共鳴信号14の位相を反転させることで、プリカーサーイオンの運動エネルギーの上限を設定することができる。従って、プリカーサーイオンの運動エネルギーが共鳴により高くなりすぎて、イオントラップ質量分析器の内部から失われる現象を防ぐことができる。プリカーサーイオンがイオントラップ質量分析器の内部に留まれば、中性ガスとの衝突により解離する確率が高まり、結果としてフラグメントイオンの生成効率が上がる。これにより、高感度で分析することができるようになった。

【0024】図1では共鳴信号の位相を反転させる方法を記載したが、必ずしも反転させる必要はなく、図2に示すように、信号14の位相を時刻 $t_1$ や $t_2$ において任意に変化させてもよい。位相が所定の値から変わること、プリカーサーイオンは共鳴条件から一時的に外れて減速されるので、プリカーサーイオンの運動エネルギーが連続的に高くなることを防止できる。

【0025】図3は、本発明の第2の実施の形態を示す図である。本実施例においては、時刻 $t_1$ において共鳴信号14の振幅を $V_0$ から $V_1$ へと小さくする。 $V_1$ はゼロでもよい。プリカーサーイオンは中性ガスとの衝突により運動エネルギーが失われるので、再び共鳴信号14の振幅が大きくなる時刻 $t_2$ までの間は減速される。

【0026】共鳴信号の振幅は、必ずしも強弱を交互に繰り返さなくともよい。図4に示すように、ある時刻 $t_1$ までは大きな振幅( $V_0$ )の共鳴信号14を印加してプリカーサーイオンのエネルギーを高めた後、次第に振幅を小さく( $V_1$ )なるように設定する。時刻 $t_2$ 以降、プリカーサーイオンは共鳴信号14により弱く加速されるのと同時に、衝突ガスとの衝突により減速されるので、振幅 $V_1$ の値を調節することで、プリカーサーイオンのエネルギーをある平衡状態に保つことができる。この様にすることで、プリカーサーイオンが不必要に加速され質量分析器の内部に保持できなくなる現象を防止できる。

【0027】図5は、本発明の第3の実施の形態を示す図である。本実施例では、共鳴信号14の周波数を時刻 $t_1$ において $f_0$ から $f_1$ へと変化させる。このように、共鳴信号14の周波数をプリカーサーイオンの共鳴条件から一時的にずらすことにより、時刻 $t_1$ と $t_2$ の間はプリカーサーイオンが加速されないようにできる。同時に、時刻 $t_1$ と $t_2$ の間では、プリカーサーイオンは衝突ガスとの衝突により運動エネルギーが減少するので、時刻 $t_2$ において再び信号14の周波数を共鳴条件の $f_0$ に戻すことで加速する。

【0028】上記をまとめると、本発明は $V = V_0 \cos(\omega t + \phi)$ で記述されるCID用の共鳴信号において、信号を特徴づけるパラメータ(振幅 $V_0$ 、角周波数 $\omega$ 、位相 $\phi$ )の少なくとも一つを、定められたタイミングにおいて変化させることを特徴とする。上記の実施例

では共鳴信号として正弦波を用いたが、三角波やノコギリ波、矩形波など、正弦波とは異なる一定周期で振動する波形を用いた場合でも同様で、信号の振幅、繰り返し周期、位相の少なくとも一つを定められたタイミングにおいて変化させればよい。

【0029】このようにすることで、プリカーサーイオンの運動エネルギーが高くなりすぎて質量分析器から失われる現象を防止でき、ひいてはフラグメントイオンの生成効率を高めることができるため、結合エネルギーの高い試料でも高感度で分析できるようになった。

【0030】共鳴信号の初期振幅 $V_0$ やパラメータを変化させるタイミング( $t_1$ 、 $t_2$ )などは、質量分析器に導入される衝突ガスの圧力等の分析条件により大きく変わるため一概に規定できないが、一例としては $V_0$ を0.3ボルト、パラメータを変化させるタイミングを2ミリ秒毎とすることで効率よくフラグメントイオンを生成することができた。

【0031】本発明は、液体クロマトグラフ/質量分析計(以下では、LC/MSと記載する)やプラズマイオン源質量分析計(以下では、プラズマMSと記載する)においても有効である。参考のために、LC/MSやプラズマMSの代表的な装置構成を以下に示す。

【0032】LC/MSは分離に優れた液体クロマトグラフと物質の同定に優れた質量分析計とを結合した装置で、液相の混合物の分析が必要な環境や生体関連分野においてよく用いられている。

【0033】図6は、LC/MSにおいて本発明を実施するための装置の構成を示す図である。移動相溶媒槽15の移動相は液体クロマトグラフポンプ16により、配管17を介して分離カラム18へと送られる。混合物試料は、インジェクタ19から導入され、移動相とともに分離カラム18へと送られる。混合物試料は、分離カラムに充填された充填材との相互作用により、成分別に分離された後、イオン源に導入される。

【0034】イオン源には様々なタイプがあるが、代表的な例として静電噴霧法について説明する。分離された試料は、金属管20に導入される。金属管20と、金属管20に対向して配置される対向電極21との間に、高圧電源22により数千ボルトの高電圧を印加すると、金属管20の末端から対向電極21方向に静電噴霧が発生する。安定に静電噴霧を持続できる溶液流量は毎分数マイクロリットル程度であるが、液体クロマトグラフの溶液流量は毎分1ミリリットル程度である。

【0035】そこで、金属管20の外部から、噴霧用ガス供給管23を用いて噴霧用ガスを流し、ガスにより静電噴霧を補助する。静電噴霧により生成された液滴中には試料分子に関するイオンが含まれているので、この液滴を乾燥させることによりガス状のイオンが得られる。この様にして生成されたイオンは、対向電極21に開口するイオン導入細孔24a、排気系10aにより排気さ

れた差動排気部 25、イオン導入細孔 24b を介して排気系 10b により排気された真空部 11 に導入される。対向電極 21 には、ドリフト電圧電源 26 により電圧を印加する。

【0036】ドリフト電圧には、差動排気部 25 に取り込まれたイオンを第 2 のイオン導入細孔 24b の方向にドリフトさせることでイオン導入細孔 24b のイオン透過率を向上させる効果のほかに、差動排気部 25 に残留しているガス分子とイオンとを衝突させることでイオンに付着している水などの溶媒分子を脱離させる効果がある。細孔付電極 27 には加速電圧電源 28 により加速電圧を印加する。この加速電圧は、イオンがエンドキャップ電極 1a に設けられた開口部を通過する際のエネルギー（入射エネルギー）に影響する。

【0037】イオントラップ質量分析部のイオン閉じ込め効率は、イオンの入射エネルギーに依存するので、閉じ込め効率が高くなるように加速電圧を設定する。真空部 11 に導入されたイオンは、イオン集束レンズ 29 により収束された後、イオントラップ型の質量分析部に導入される。イオン収束レンズ 29 を構成する電極には、電源（図示せず）により、それぞれ所定の電圧が印加される。質量分析部には、ガス供給器 5 からガス導入管 4 を介してヘリウムなどの衝突ガスが導入される。

【0038】質量分析されて質量分析部の外に排出されたイオンは、変換電極 30、シンチレータ 31、フォトマルチプライヤ 32 で構成される検出器により検出される。イオンは、変換電極電源 33 によりイオンを加速する電圧が印加された変換電極 30 に衝突する。イオンと変換電極 30 の衝突により、変換電極 30 の表面より荷電粒子が放出される。この荷電粒子をシンチレータ 31 により検知し、信号をフォトマルチプライヤ 32 で増幅する。検出された信号は、信号ライン 60a を介してデータ処理装置 8 に送られる。

【0039】図 7 は、元素分析に用いられるプラズマ MS において本発明を実施するための構成を示す図である。プラズマ発生手段としてマイクロ波誘導結合を用いる例を示す。試料溶液は霧化部において細かい霧になった後、噴霧用ガスとともにトーチ 35 に送られる。イオン源は内導体 36 と外導体 37 で構成され、トーチ 35 は保持部 38 を用いて内導体 36 に取り付けられる。イオン源にはトーチ 35 を介して、プラズマ発生用のプラズマガスが導入される。イオン源には、さらに、マイクロ波発生部からマイクロ波伝送回路（導波管など）を介してマイクロ波電力が送られる。このマイクロ波電力により、内導体 36 と外導体 37 とのギャップに強い電界が生じ、プラズマガスが電離してプラズマ 39 が生成される。

【0040】試料溶液から生成された細かい液滴は、プラズマ 39 に導入され、プラズマの高温に曝される。液滴は短時間に気化し、液滴中に含まれていた物質は原子

化されて、さらにイオン化される。この様にして生成された試料物質に関するイオンは、イオン導入細孔 24a、排気系 10a で排気された差動排気部 25、イオン導入細孔 24b を介して、排気系 10b で排気された高真空部 11 に取り込まれる。高真空部 11 に取り込まれたイオンは、イオン収束レンズ 29 で軌道収束された後、偏向器 40 により軌道を偏向された後、質量分析器に送られる。

【0041】イオン収束レンズ 29 や偏向器 40 を構成する電極には、電源（図示せず）によりそれぞれ所定の電圧が印加される。質量別に選択されたイオンは、検出器 7 で検出され、検出された信号は、信号ライン 60a を介してデータ処理装置 8 に送られ処理される。

【0042】LC/MS では有機高分子の構造解析を行う際にタンデム質量分析法を用いる。また、プラズマ MS では測定妨害となる酸化物イオン（ $\text{BaO}^+$  など）や水酸化物イオン（ $\text{BaOH}^+$  など）を解裂させる手段としてタンデム質量分析法を用いる。

【0043】図 6 に示した LC/MS や図 7 に示したプラズマ MS においても、図 1 から図 5 に示した本発明は有効である。プリカーサーイオンが不必要に加速されイオントラップ質量分析器から失われる現象を防ぐことができ、フラグメントイオンの生成効率を高めることができる。

【0044】図 1 から図 5 に示した様な複雑な波形を発生させるためには、データ処理装置 8 に付随する制御ソフトウェアにおいて計算により波形を決定すると処理が遅くなる恐れがある。そこで、図 6 や図 7 に示したように、共鳴信号電源 12 に付随して、波形発生回路 50 を用いるとよい。波形発生機能を有する半導体チップ（IC または LSI）が市販されているので、このような半導体チップを用いると波形発生回路 50 を容易に構築できる。波形発生回路 50 を用いれば、データ処理装置 8 から信号ライン 60b を介して送られてくる、操作者の入力情報や制御プログラムに基づく信号に応じて、共鳴信号として用いる複雑な波形を、測定上問題の無い程度の時間で発生させることができる。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、プリカーサーイオンが質量分析器から失われるのを防ぐことができるので、フラグメントイオンの生成効率を高めることができる。従って、四重極イオントラップ型の質量分析器を有する質量分析計を用いてタンデム質量分析法を実施する際に高感度で質量スペクトルを取得することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明において、位相を反転させる実施例の共鳴信号の波形図。

【図 2】本発明において、位相を変化させる実施例の共鳴信号の波形図。

【図 3】本発明において、振幅を変化させる実施例の共

鳴信号の波形図。

【図 4】本発明において、振幅を小さくさせる実施例の共鳴信号の波形図。

【図 5】本発明において、周波数を変化させる実施例の共鳴信号の波形図。

【図 6】本発明の一実施例の液体クロマトグラフ／質量分析計を示す概略断面図。

【図 7】本発明の一実施例のプラズマイオン源質量分析計を示す概略断面図。

【図 8】従来のイオントラップ型質量分析器を有する質量分析計の概略断面図。

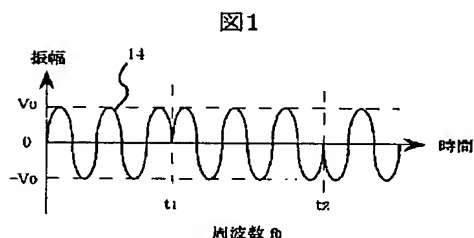
【図 9】従来例におけるエンドキャップ電極に印加する共鳴電圧の波形図。

【符号の説明】

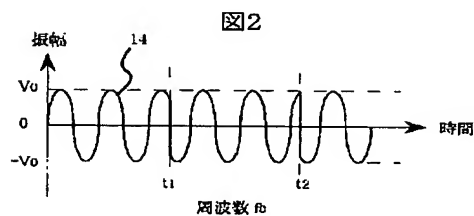
1 a、1 b…エンドキャップ電極、2…リング電極、3

…高周波電源、4…ガス供給管、5…ガス供給器、6…電子銃、7…検出器、8…データ処理装置、9…ゲート電極、10…排気系、11…真空領域、12…共鳴信号電源、13…絶縁リング、14…信号、15…移動相溶媒槽、16…液体クロマトグラフポンプ、17…配管、18…分離カラム、19…インジェクタ、20…金属管、21…対向電極、22…高圧電源、23…噴霧用ガス供給管、24 a、24 b…イオン導入細孔、25…差動排気部、26…ドリフト電圧電源、27…細孔付電極、28…加速電圧電源、29…イオン収束レンズ、30…変換電極、31…シンチレータ、32…フォトマルチプライヤ、33…変換電極電源、34…絶縁部、35…トーチ、36…内導体、37…外導体、38…保持部、39…プラズマ、40…偏向器、50…波形発生回路、60 a、60 b…信号ライン。

【図 1】



【図 2】



【図 4】

【図 3】

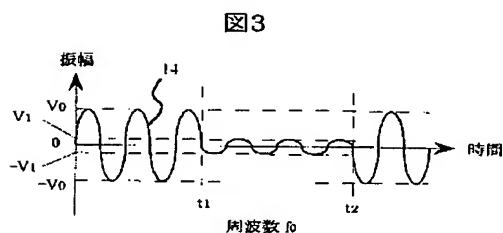
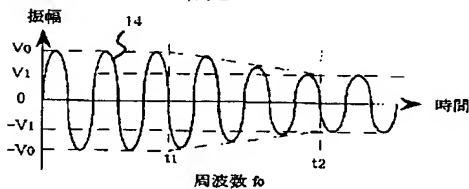


図 4



【図 5】

【図 9】

図 5

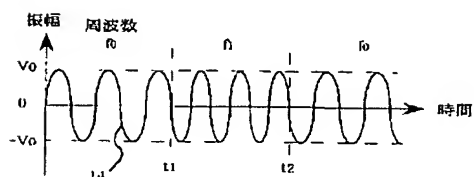
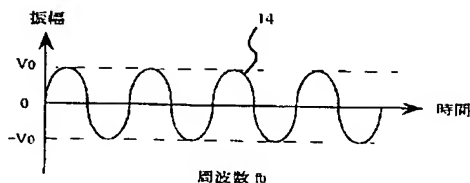
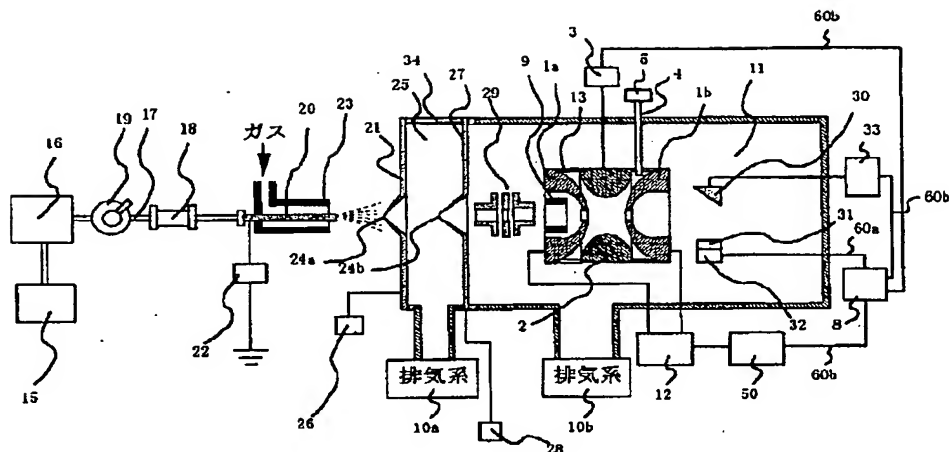


図 9



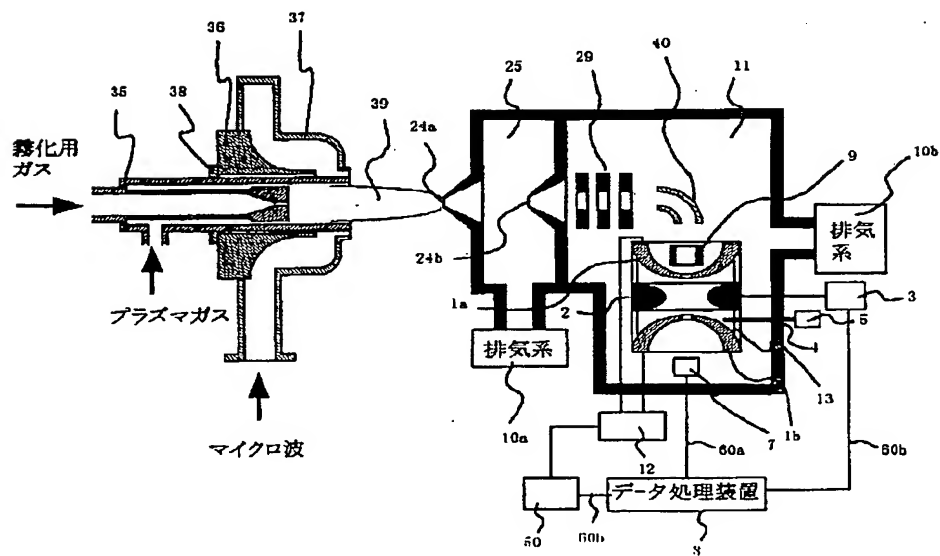
【図6】

図6



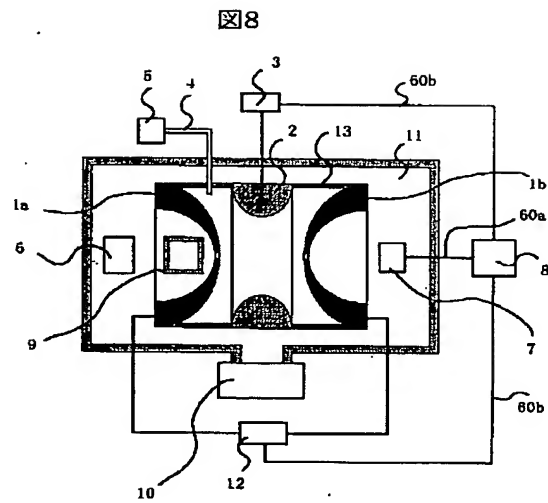
【図7】

図7





【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 坂入 実  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

25 Fターム(参考) 5C038 JJ06